

## Production of catalyst for selective oxidation of aromatic hydrocarbon

**Publication number:** DE19717344

**Publication date:** 1998-10-29

**Inventor:** KNOEZINGER HELMUT (DE); SPENGLER JOERG  
DIPL CHEM (DE); SCHUBERT UWE DIPL CHEM (DE);  
GRASSELLI ROBERT K DR (DE); EBERLE HANS-  
JUERGEN DIPL CHEM (DE)

**Applicant:** CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND (DE)

**Classification:**

- **International:** **B01J23/22; C07C51/265; B01J23/16; C07C51/16;**  
(IPC1-7): B01J27/198; B01J23/22; C07D307/89;  
C07D493/04; B01J23/22; B01J101/50; B01J23/22;  
B01J103/10; B01J23/22; B01J103/44; C07D307/00;  
C07D493/04

- **European:** B01J23/22; C07C51/265

**Application number:** DE19971017344 19970424

**Priority number(s):** DE19971017344 19970424

[Report a data error here](#)

### Abstract of DE19717344

A process for the production of catalysts (I) for the selective oxidation of aromatic hydrocarbons (II) comprises (i) milling the following mixture in presence of water: (a) 5-95 wt% titanium dioxide component(s), (b) 1-50 wt% vanadium component(s) and (c) 0-10 wt% compound(s) of alkali metals or Main Group 3-6 elements (calculated as oxide in each case) and then (ii) either drying and possibly calcining the product or mixing an aqueous suspension of the product with a support material and then possibly calcining.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 197 17 344 A 1**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 01 J 23/22**

C 07 D 307/89

C 07 D 493/04

// (B01J 23/22,

101:50)(B01J 23/22,

103:10)B01J

27/198(B01J 23/22,

103:44)(C07D 493/04,

307:00)

(21) Aktenzeichen: 197 17 344.6

(22) Anmeldetag: 24. 4. 97

(43) Offenlegungstag: 29. 10. 98

(71) Anmelder:

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH,  
81379 München, DE

(72) Erfinder:

Knözinger, Helmut, 81679 München, DE; Spengler,  
Jörg, Dipl.-Chem., 86156 Augsburg, DE; Schubert,  
Uwe, Dipl.-Chem., 81241 München, DE; Grasselli,  
Robert K., Dr., 80639 München, DE; Eberle,  
Hans-Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 81477 München, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die selektive Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die selektive Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, wobei eine Mischung enthaltend  
a) 5 bis 95 Gew.-%, gerechnet als Oxid, einer oder mehrerer Titandioxid-Komponenten,  
b) 1 bis 50 Gew.-%, gerechnet als Oxid, einer oder mehrerer Vanadiumoxid-Komponenten, und  
c) 0 bis 10 Gew.-%, gerechnet als Oxid, einer oder mehrerer Verbindungen von Elementen aus der Gruppe der Alkalimetalle und der Elemente der 3. bis 6. Hauptgruppe des PSE,  
in Gegenwart von Wasser gemahlen wird, und anschließend entweder getrocknet und gegebenenfalls calciniert wird, oder in Form einer wässrigen Suspension auf Trägerkörper aufgetragen und gegebenenfalls calciniert wird.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die selektive Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen und die Verwendung der damit erhältlichen Katalysatoren zur selektiven Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Bei der selektiven Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen beispielsweise von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid, wird ein Gemisch aus o-Xylol und/oder Naphthalin mit Luft oder mit sauerstoffhaltigen Gasen über einen Katalysator geleitet. Üblicherweise wird die aktive Katalysatormasse auf inerte Trägermaterialien aufgetragen und der Trägerkatalysator in den Röhren eines Rohrbündelreaktors eingesetzt. Stand der Technik sind Trägerkatalysatoren deren katalytisch aktive Oberflächenbeschichtung im wesentlichen aus Titandioxid ( $TiO_2$ ) und Divanadiumpentoxid ( $V_2O_5$ ) besteht. Zur Verbesserung der Selektivität und/oder Ausbeute werden dabei häufig noch aktivierende oder dämpfende Zusätze, beispielsweise Oxide von Elementen der Nebengruppen des Periodensystems der Elemente (PSE) oder Alkaliverbindungen, in geringen Mengen als Dotierstoffe (Promotoren) zu den Aktivkomponenten gegeben.

Bei der Herstellung der Trägerkatalysatoren werden im allgemeinen wäßrige Suspensionen oder wäßrige Lösungen von  $TiO_2$  und  $V_2O_5$ , vielfach unter Zusatz von Promotoren und gegebenenfalls Bindemittel zur Haftungsverbesserung der Aktivkomponenten auf dem Träger, auf die Trägerkörper aufgesprührt.

Aus der EP-A 744214 ist eine Verfahrensweise zur Katalysatorherstellung bekannt, bei der  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ , SiC und gegebenenfalls Dotierstoffe wie  $CsCO_3$  und  $(NH_4)_2HPO_4$  mehrere Stunden in wäßriger Suspension gerührt werden, und die Suspension anschließend mit einem organischen Binder versetzt und auf das Trägermaterial aufgesprührt wird.

In der DE-A 24 36 009 wird ebenfalls eine wäßrige Suspension der Aktivkomponenten zur Herstellung von Trägerkatalysatoren für die Gasphasenoxidation eingesetzt. Feingemahlenes  $TiO_2$ , Vanadyloxalat, Rubidiumsalz und Formamid werden in Wasser zu einer Suspension mit breitförmiger Konsistenz suspendiert und in einer Dragiertrommel auf den auf 100°C bis 450°C vorerhitzten Träger aufgesprührt.

In der DE-A 30 45 624 wird von einer oxalsauren, wäßrigen Lösung ausgegangen, in welche die Oxide bzw. Salze der Aktivkomponenten suspendiert werden. Die Katalysatoraufschämmung wird anschließend in einem Drehrohrofen bei Temperaturen von 200°C bis 250°C auf SiC-Trägerkörper aufgetragen.

Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die selektive Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zur Verfügung zu stellen, mit dem Katalysatoren zugänglich werden, welche sich durch höhere Ausbeute und Selektivität auszeichnen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die selektive Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen wobei eine Mischung enthaltend

- a) 5 bis 95 Gew.-%, gerechnet als Oxid, einer oder mehrerer Titandioxid-Komponenten,
- b) 1 bis 50 Gew.-%, gerechnet als Oxid, einer oder mehrerer Vanadiumoxid-Komponenten, und
- c) 0 bis 10 Gew.-%, gerechnet als Oxid, einer oder mehrerer Verbindungen von Elementen aus der Gruppe der Alkalimetalle und der Elemente der 3. bis 6. Hauptgruppe des PSE, in Gegenwart von Wasser gemahlen wird, und anschließend entweder getrocknet und gegebenenfalls calciniert wird, oder in Form einer wäßrigen Suspension auf Trägerkörper aufgetragen und gegebenenfalls calciniert wird.

Als Komponente a) wird vorzugsweise pulverförmiges  $TiO_2$  in der Anatas-Modifikation mit einer BET-Oberfläche von 5 bis 200 m<sup>2</sup>/g eingesetzt. Bevorzugt werden auch Titandioxid-Gemische, beispielsweise mit  $TiO_2$  mit einer BET-Oberfläche von 20 bis 100 m<sup>2</sup>/g und  $TiO_2$  mit einer BET-Oberfläche von 5 bis 11 m<sup>2</sup>/g. Bevorzugt wird ein Anteil von 50 bis 95 Gew.-% Komponente a) eingesetzt, gerechnet als Oxid und bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivkomponenten.

Als Komponente b) können Vanadiumoxide oder Vanadiumverbindungen, die sich beim Erhitzen an der Luft in Vanadiumoxid umwandeln, einzeln oder in Form deren Gemische eingesetzt werden. Vorzugsweise werden  $V_2O_5$  oder  $NH_4VO_3$  eingesetzt. Bevorzugt wird ein Anteil von 5 bis 30 Gew.-% Vanadiumoxid-Komponente eingesetzt, gerechnet als  $V_2O_5$  und bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivkomponenten.

Geeignete Komponenten c) sind beispielsweise Alkalimetallverbindungen wie  $K_2O$ ,  $Cs_2O$ ,  $Cs_2CO_3$  in einer Menge von vorzugsweise 0.01 bis 1.0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivkomponenten. Geeignet sind auch Verbindungen von Phosphor, Antimon, Wismuth, vorzugsweise deren Oxide, in einer Menge von vorzugsweise 0.1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivkomponenten. Besonders bevorzugte Beispiele für die zuletzt genannte Gruppe sind  $P_2O_5$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $Sb_2O_3$ . Die Angaben in Gew.-% für die Aktivkomponenten a), b) und c) addieren sich dabei jeweils auf 100 Gew.-%.

Wesentlich für das erfundsgemäße Verfahren ist, daß die Komponenten a), b) und gegebenenfalls c) in einem Mahlschritt gemeinsam in Gegenwart von Wasser vermahlen werden. Vorzugsweise werden 1 bis 20 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht von a), b) und c), eingesetzt. Das Vermahlen kann in den für pulverförmige Feststoffe üblichen Vorrichtungen wie Planetenmühlen oder Kugelmühlen erfolgen. Vorzugsweise wird 1 bis 20 Stunden gemahlen.

Die nach dem Mahlschritt erhaltene Mischung kann nach Trocknung direkt als Pulver oder in Form von Preßlingen, die sich nach den üblichen Techniken herstellen lassen, gegebenenfalls unter Zusatz eines Preßhilfsmittels wie Stearinäure oder Aktivkohle, zur Katalyse eingesetzt werden. Vorzugsweise werden das Pulver oder die Preßlinge vorher calciniert, das heißt an der Luft bei 300°C bis 600°C erhitzt, beispielsweise in einem Drehrohrofen und vorzugsweise für 1 bis 24 Stunden Dauer.

Vorzugsweise wird die nach dem Mahlschritt erhaltene Mischung in Form einer wäßrigen Suspension auf Trägerkörper aufgebracht. Beispielsweise durch Beschichtung der Trägerkörper mit der wäßrigen Suspension in einem Drehrohrofen bei 200°C bis 300°C und gegebenenfalls Calcinierung bei 300°C bis 600°C. Trägerkatalysatoren mit sehr gut haftenden Überzügen, was insbesondere für den Transport und das Einfüllen des Katalysators in den Reaktor von Bedeutung ist, erhält man beispielsweise, indem zur wäßrigen Suspension der gemahlenen Mischung noch ein organisches Bin-

demittel zugegebenen wird. Als organische Bindemittel bevorzugt sind Copolymerne, vorteilhaft in Form einer wäßrigen Dispersion, von Vinylacetat/Vinylaurat, Vinylacetat/Acrylat, Styrol/Acrylat, Vinylacetat/Maleat sowie Vinylacetat/Ethylen. Bindermengen von 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension, sind völlig ausreichend. Diese Copolymerne brennen nach dem Einfüllen des Katalysators in den Reaktor innerhalb kurzer Zeit im Luftstrom quantitativ heraus.

Im Prinzip können die Trägerkörper beliebige Gestalt und Oberflächenstruktur besitzen. Bevorzugt werden jedoch regelmäßig geformte, mechanisch stabile Körper wie Kugeln, Ringe, Halbringe, Sättel, oder wabenförmige oder mit Kanälen versehene Träger. Die Größe der Trägerkörper wird vorwiegend von der Dimension, vor allem vom inneren Durchmesser der Reaktionsrohre bestimmt, wenn der Katalysator in Röhren- bzw. Rohrbündelreaktoren zur Anwendung kommt. Der Trägerdurchmesser sollte dann zwischen 1/2 und 1/10 des Innendurchmessers betragen. Als Materialien eignen sich beispielsweise Steatit, Duranit, Steingut, Porzellan, Siliciumdioxid, Silicate, Aluminiumoxid, Aluminate oder Mischungen aus diesen Stoffen. Vorzugsweise werden Kugeln oder Ringe aus Trägermaterialien wie Duranit oder Steatit eingesetzt.

Der Anteil der Oberflächenbeschichtung mit aktiver Masse beträgt 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Trägerkatalysators. Die Schichtdicke der Oberflächenbeschichtung beträgt vorzugsweise 10 bis 120 µm.

Die Trägerkatalysatoren eignen sich beispielsweise zur Verwendung als Oxidationskatalysatoren bei der Oxidation von Aromaten oder Alkyaromaten sowie deren Gemische zur Herstellung der entsprechenden Säureanhydride, vorzugsweise zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid (PSA) durch katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylool oder Naphthalin oder Gemischen aus o-Xylool und Naphthalin. Eine weitere bevorzugte Verwendung ist die als Oxidationskatalysator bei der Herstellung von Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA) durch katalytische Gasphasenoxidation von 1,2,4,5-tetraalkylierten Benzolen (beispielsweise Durol = 1,2,4,5-Tetramethylbenzol).

Bei der Herstellung von PSA und PMDA werden die jeweiligen Edukte zusammen mit einem sauerstoffhaltigen Gas, in Gegenwart des erfundungsgemäß hergestellten Katalysators, vorzugsweise in Festbettreaktoren umgesetzt. Übliche Festbettreaktoren sind beispielsweise Reaktionsrohre, die zu Rohrbündelreaktoren zusammengefaßt und von einem Wärmetauschermedium umgeben sind. Die Reaktionsrohre sind vertikal angeordnet und werden vom Reaktionsgemisch von oben her durchströmt. Sie bestehen aus einem gegenüber Wärmetauschermedium, Katalysator, Edukten und Produkten inertem Material, im allgemeinen Stahl, und besitzen eine Länge von 2000 bis 6000 mm, einen Innendurchmesser von 10 bis 30 mm und eine Wandstärke von 1 bis 4 mm. Als Wärmetauschermedien haben sich in der Praxis eutektische Salzgemische bewährt, beispielsweise eine chloridfreie Schmelze aus Kaliumnitrat und Natriumnitrit.

Der Katalysator wird von oben in die Reaktionsrohre eingefüllt und durch in der Nähe der unteren Rohrenden angebrachte Halterungen fixiert. Die Füllhöhe kann zwischen 900 und 3300 mm betragen. Die Reaktionsrohre können gegebenenfalls schichtweise mit Trägerkörpern unterschiedlicher Gestalt und Dimension sowie unterschiedlicher Konzentration und Zusammensetzung der Aktivkomponenten befüllt werden.

Das Reaktionsgas, bestehend aus EdWkt-Kohlenwasserstoffen und einem sauerstoffhaltigen Gas, vorzugsweise Luft, wird mit einer Raumgeschwindigkeit von 800 bis 8000 h<sup>-1</sup>, vorzugsweise 1000 bis 6000 h<sup>-1</sup>, über den Katalysator geleitet. Dabei beträgt das Mischungsverhältnis 10 bis 150 g Kohlenwasserstoff pro Normkubikmeter sauerstoffhaltigem Gas.

Nach der Umsetzung wird das gebildete Produkt in an sich bekannter Weise durch Desublimation oder durch entsprechende Gaswäsche mit einem geeigneten Lösungsmittel aus dem Reaktionsgas gewonnen.

Die erfundungsgemäße Verfahrensweise unterscheidet sich vom Stand der Technik durch die Vermahlung der Katalysatorkomponenten in Gegenwart von Wasser. Man erhält mit diesem Verfahrensschritt Katalysatoren, welche sich gegenüber den nicht erfundungsgemäß vermahlenen Katalysatoren durch deutlich bessere Aktivität und Selektivität auszeichnen. Überraschenderweise tritt diese Steigerung der Aktivität und Selektivität nur bei Vermahlung in Gegenwart von Wasser auf.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung.

### Katalysatorpräparation

#### Beispiel 1

In einer Planetenmühle wurden 60 g TiO<sub>2</sub> und 3.6 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Gegenwart von 6.5 ml Wasser 1 Stunde lang gemahlen. Danach wurde die Mischung 5 Stunden bei 450°C calciniert.

#### Vergleichsbeispiel 1

10 TiO<sub>2</sub> und 0.6 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurden 3 Stunden in 120 ml Wasser intensiv gerührt und anschließend 30 Minuten bei 110°C getrocknet. Danach wurde die Mischung 5 Stunden bei 450°C calciniert.

#### Vergleichsbeispiel 2

Analog Beispiel 1, aber ohne Zugabe von Wasser, wurden in einer Planetenmühle 60 g TiO<sub>2</sub> und 3.6 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1 Stunden gemahlen. Danach wurde die Mischung bei 450°C 5 Stunden lang calciniert.

### Katalysatortestung

Zur Testung der Katalysatoren wurden jeweils 150 mg Katalysator mit 1.1 g Quarz verdünnt und mit Hilfe von Quarzwolle in der Mitte eines Rohrreaktors fixiert. Das Reaktionsgas wurde mit 0.7 Mol.-% o-Xylool beladen, indem Luft bei 25°C durch einen Sättiger mit o-Xylool geleitet wurde. Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft wurde mittels eines Mas-

sendurchflußmeßgeräts auf 50 ml/min eingestellt. Die Verbindung vom Sättiger zum Reaktor wurde mit einem Heizband auf 80°C aufgeheizt. Die Stahlleitung vom Reaktor zum Gaschromatographen (HP 5890) wurde auf 250°C geheizt, um die Kondensation der Oxidationsprodukte in den Leitungen zu verhindern. Die Probenentnahme erfolgte mit einem automatischen Dosierventil das ebenfalls beheizt wurde. Die organischen Komponenten wurden mit einer HP-5 Kapillarsäule (5% Diphenyl, 95% Dimethylpolysiloxan) separiert und mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors nachgewiesen.

Zu Beginn der Reaktion wurde der Katalysator unter reiner Luft (25 ml/min) auf die Reaktionstemperatur von 330°C gebracht. Nach Erreichen der Temperatur wurde die Reaktionsgasmischung durch den Reaktor gestromt. Nach einer halben Stunde wurde die erste Analyse durchgeführt, und der Verlauf der Reaktion insgesamt 5 Stunden lang mitverfolgt.  
10 Die Analysen erfolgten im Abstand von 30 Minuten. Danach wurde der Reaktor auf 100°C abgekühlt, da bei dieser Temperatur keine Reaktion des o-Xylols auftritt, um die exakte Menge des nicht umgesetzten Edukts im Reaktionsgas zu bestimmen.

Mit Hilfe von Response-Faktoren wurden mit den vom Integrator erhaltenen Peakflächen Umsatz, Ausbeute und Selektivität berechnet. Zum Vergleich der Katalysatoren von Beispiel 1 sowie den Vergleichsbeispielen 1 und 2 wurden die 15 nach Ende der Reaktionszeit sich einstellenden Verhältnisse betrachtet. In der Tabelle sind die so ermittelten Werte für den o-Xylo-Umsatz (Umsatz [%]), die Bildung von PSA im Reaktionsgas (PSA-Selektivität [Mol.-%]), und die Bildung von PSA und Zwischenprodukten wie o-Tolyaldehyd und Phthalid, die bei längeren Reaktionszeiten noch zu PSA reagieren können (Oxidationsselektivität [Mol.-%]), aufgeführt.

20

Tabelle

Katalysator	Umsatz [%]	PSA-Selektivität [Mol%]	Oxidations-Selektivität [Mol%]
Beispiel 1	28	33	65
Vgl. bsp. 1	25	22	48
Vgl. bsp. 2	15	18	46

35

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die selektive Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen wobei eine Mischung enthaltend
  - a) 5 bis 95 Gew.-%, gerechnet als Oxid, einer oder mehrerer Titandioxid-Komponenten,
  - b) 1 bis 50 Gew.-%, gerechnet als Oxid, einer oder mehrerer Vanadiumoxid-Komponenten, und
  - c) 0 bis 10 Gew.-%, gerechnet als Oxid, einer oder mehrerer Verbindungen von Elementen aus der Gruppe der Alkalimetalle und der Elemente der 3. bis 6. Hauptgruppe des PSE, in Gegenwart von Wasser gemahlen wird, und anschließend entweder getrocknet und gegebenenfalls calciniert wird, oder in Form einer wäßrigen Suspension auf Trägerkörper aufgetragen und gegebenenfalls calciniert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung in Gegenwart von 1 bis 20 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht von a), b) und c), gemahlen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung in Gegenwart von Wasser 1 bis 20 Stunden gemahlen wird.
4. Verwendung des mit den Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3 erhaltenen Katalysators zur Herstellung von Phthaläureanhydrid (PSA) durch katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylo oder Naphthalin oder Gemischen aus o-Xylo und Naphthalin.
5. Verwendung des mit den Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3 erhaltenen Katalysators zur Herstellung von Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA) durch katalytische Gasphasenoxidation von 1,2,4,5-tetraalkylierten Benzolen.

55

60

65